

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
12. September 2003 (12.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/074494 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C07D 233/54,  
213/20, C07C 305/04, C09K 5/00, C10M 105/72

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02127

(22) Internationales Anmeldedatum:  
28. Februar 2003 (28.02.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 08 822.5 1. März 2002 (01.03.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): SOLVENT INNOVATION GMBH [DE/DE];  
Alarichstr. 14-16, 50679 Köln (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WASSERSCHIED,  
Peter [DE/DE]; Grevenbroicher Str. 2, 50829 Köln (DE).  
BOESMANN, Andreas [DE/DE]; Düppelstr. 118, 52068  
Aachen (DE). VAN HAL, Roy [NL/NL]; Anjerstraat 8,  
NL-6451 HD Schienveld (NL).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: HALOGEN-FREE IONIC LIQUIDS

(54) Bezeichnung: HALOGENFREIE IONISCHE FLÜSSIGKEITEN

(57) Abstract: The invention relates to ionic liquids comprising a compound of general formula [cation] [R'-O-SO<sub>3</sub>] or [cation] [R'-SO<sub>3</sub>] or mixtures of both compounds. The invention also relates to methods for chemical conversion and separation of substances comprising the inventive ionic liquids as solvents, solvent additives, extracting agents or phase transfer catalysts, in addition to a heat exchanger device comprising the ionic liquids as heat carriers or heat carrier additives.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ionische Flüssigkeiten umfassend eine Verbindung der allgemeinen Formel [Kation] [R'-O-SO<sub>3</sub>] oder [Kation] [R'-SO<sub>3</sub>] oder Mischungen der beiden Verbindungen. Die Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur chemischen Umwandlung und Trennung von Stoffen umfassend die erfindungsgemässen ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel, Lösungsmittelzusätze, Extraktionsmittel oder Phasen-transferkatalysatoren, sowie eine Vorrichtung zum Wärmeaustausch umfassend die ionischen Flüssigkeiten als Wärmeträger oder Wärmeträgerzusatz.



WO 03/074494 A1

## Halogenfreie Ionische Flüssigkeiten

Die Erfindung betrifft ionische Flüssigkeiten umfassend eine Verbindung der allgemeinen Formel [Kation] [R'-O-SO<sub>3</sub>] oder [Kation] [R'-SO<sub>3</sub>] oder Mischungen der beiden Verbindungen. Die Erfindung betrifft  
5 weiterhin Verfahren zur chemischen Umwandlung und Trennung von Stoffen umfassend die erfindungsgemäßen ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel, Lösungsmittelzusätze Extraktionsmittel oder Phasentransferkatalysatoren, sowie eine Vorrichtung zum Wärmeaustausch umfassend die Ionischen Flüssigkeiten als Wärmeträger oder  
10 Wärmeträgerzusatz.

Unter ionischen Flüssigkeiten versteht man allgemein Salze oder Gemische aus Salzen, deren Schmelzpunkte unterhalb 100°C liegen (P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2001**, *112*, 3926).  
15 Literaturbekannte Salze dieser Art bestehen aus Anionen wie z. B. Halogenostannaten, Halogenoaluminaten, Hexafluorophosphaten oder Tetrafluoroboraten kombiniert mit substituierten Ammonium-, Phosphonium, Pyridinium- oder Imidazolium-Kationen. Mehrere Veröffentlichungen beschreiben bereits die Verwendung ionischer  
20 Flüssigkeiten als Lösungsmittel für chemische Reaktionen (T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071, P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.*, **2000**, *112*, 3926). Beispielsweise wurden Hydrierungen von Olefinen mit Rhodium(I) ) (P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. de Souza und J. Dupont, *Polyhedron* *15/7*, **1996**, 1217-1219),  
25 Ruthenium(II) und Cobalt(II) komplexen (P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. de Souza und J. Dupont, *Inorganica Chimica Acta* *255*, **1997**, 207-209) in ionischen Flüssigkeiten mit Tetrafluoroborat-Anion erfolgreich durchgeführt. Auch die Hydroformylierung von funktionalisierten und unfunktionalisierten Olefinen  
30 gelingt mit Rhodium-Katalysatoren in ionischen Flüssigkeiten mit

schwach koordinierenden Anionen (z. B.  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ) (Y. Chauvin, L. Musmann, H. Olivier, *European Patent*, EP 776880, **1997**; Y. Chauvin, L. Musmann, H. Olivier, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2698; W. Keim, D. Vogt, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *J. of Cat.*, **1999**, 186, 481).

- Weitere wichtige Einsatzfelder ionischer Flüssigkeiten liegen in ihrer Verwendung als Extraktionsmittel zur Stofftrennung (J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **1998**, 1765-1766; b) A. E. Visser, R. P. Swatowski, R. D. Rogers, *Green Chemistry* **2000**, 2(1), 1-4) und in ihrer Verwendung als Wärmeträger (M. L. Mutch, J. S. Wilkes, *Proceedings of the Eleventh International Symposium on Molten Salts*, P. C. Trulove, H. C. De Long, G. R. Stafford and S. Deki (Hrsg.), *Proceedings Volume 98-11*, The Electrochemical Society, Inc, Pennington, NJ; 1998, S. 254).
- Auch wenn die Definition für ionische Flüssigkeit auch solche Salze einschließt, deren Schmelzpunkte zwischen Raumtemperatur und 100°C liegen, so ist es doch für viele Anwendungen erforderlich oder wünschenswert, dass die ionischen Flüssigkeiten bereits bei Temperaturen unterhalb von Raumtemperatur flüssig sind.
- Weiterhin ist für alle Anwendungen, in denen ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel oder Lösungsmittelzusatz im Bereich der chemischen Synthese oder Katalyse, aber auch als Wärmeträger oder als Extraktionslösungsmittel verwendet werden, eine möglichst niedrige Viskosität der ionischen Flüssigkeiten von hohem technischen Wert. Je geringer die Viskosität der ionischen Flüssigkeiten desto schneller erfolgen Diffusions- und Stofftransportvorgänge. Dies hat in den meisten Anwendungen direkte Konsequenzen für die erzielbare Raum-Zeit-Ausbeute, den Energiebedarf oder die benötigte Menge an ionischer Flüssigkeiten. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Wirtschaftlichkeit fast aller Anwendungen von ionischen Flüssigkeiten

wesentlich von deren Viskosität bestimmt wird, wobei die Wirtschaftlichkeit der Anwendung umso höher wird je niedriger die Viskosität der verwendeten ionischen Flüssigkeit ist.

5   Zahlreiche Beispiele ionischer Flüssigkeiten sind bekannt, die bei Raumtemperatur flüssig sind. Allerdings umfassen diese Systeme in der Regel Halogenidionen wie  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  oder  $I^-$  oder solche Anionen, die Halogenatome enthalten. Typische Vertreter der letztgenannten Anionen sind – ohne Anspruch auf Vollständigkeit –  $[BF_4]^-$ ,  $[PF_6]^-$ ,  $[CF_3COO]^-$ ,  $[CF_3SO_3]^-$ ,  $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ ,  $[AlCl_4]^-$ ,  $[Al_2Cl_7]^-$  oder  $[SnCl_3]^-$ . Die  
10   Verwendung solcher Halogenatom-haltigen Anionen hat gravierende Einschränkungen für die Anwendbarkeit der entsprechenden ionischen Flüssigkeit zur Folge:

- a) Die Verwendung dieser Anionen führt zu erheblichen Kosten, da selbst die Alkalisalze dieser Ionen bereits sehr teuer sind;
- 15   b) Hydrolyseprodukte der Halogenatom-haltigen Anionen führen zu erheblicher Korrosion in Stahl- und z. T. auch Glasreaktoren;
- c) Die thermische Entsorgung einer „verbrauchten“ ionischen Flüssigkeit mit Halogenatom-haltigen Anionen verursacht in der Regel Korrosions- und Umweltprobleme und ist daher kostspielig. Die Entsorgung über  
20   den Abbau in einer biologischen Kläranlage wird ebenfalls durch die Anwesenheit von Halogenatom-haltigen Anionen erschwert.

Generell sind daher Halogenatom-freie ionische Flüssigkeiten von besonderem technischem Interesse, und zwar besonders dann, wenn sie zusätzlich die folgende Eigenschaften aufweisen:

- 25   a) Schmelzpunkt bzw. Gaspunkt von unter 25 °C;
- b) niedrige Viskosität ( $<0,8 \text{ Pa s@20°C}$  ( $800 \text{ cPs@20°C}$ ));
- c) hydrolysestabil in neutraler wässriger Lösung ( $pH = 7$ ) bis 80 °C;

Unter den nach dem Stand der Technik bekannten Halogenatom-freien ionischen Flüssigkeiten gibt es bisher keine Vertreter, die dieses

komplexe technische Anforderungsprofil erfüllen kann. So sind Nitrat-, Nitrit-, Sulfat (J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 965) und Benzolsulfonatschmelzen (H. Waffenschmidt, Dissertation, RWTH Aachen 2000) zwar bekannt, diese ionischen Flüssigkeiten besitzen aber Schmelzpunkte über Raumtemperatur. Hydrogensulfate und Hydrogenphosphate reagieren in wäßriger Lösung unter Abspaltung eines oder mehrerer Protonen und bilden saure wäßrige Lösungen. Methylsulfat und Ethylsulfatschmelzen zeigen bereits nach 1h bei 80°C in wässriger Lösung deutliche Hydrolyse unter Bildung von Hydrogensulfatanionen und dem entsprechenden Alkohol (siehe auch Vergleichsbeispiele 1 und 2). Ionische Flüssigkeiten der allgemeinen Formel [Kation] [R-O-SO<sub>3</sub>] besitzen eine höhere Viskosität als für die Verwendung in den meisten technischen Anwendungen gefordert (siehe Anforderung b), wenn R lediglich eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder alicyclische, unfunktionalisierte oder mit einer oder mehreren Gruppen Y funktionalisierte Alkylgruppe mit 3-36 Kohlenstoffatomen darstellt und dabei Y eine -OH, -OR', -COOH, -COOR', -NR<sub>2</sub>, -SO<sub>4</sub>, -F, -Cl, -Br, -I oder -CN -Gruppe ist sowie R' eine verzweigte oder lineare Kohlenwasserstoffkette mit 1-12 Kohlenstoffatomen repräsentiert (siehe Vergleichsbeispiel 3).

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde halogenfreie ionische Flüssigkeiten, die einen Schmelzpunkt oder Glaspunkt von unter 25°C und Viskositäten von weniger als 0,8 Pa s@20°C (800 cPs@20°C) besitzen und verbesserte Hydrolysestabilität aufweisen bereitzustellen.

Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch eine ionische Flüssigkeit umfassend eine Verbindung der allgemeinen Formel

- [Kation] [R'-O-SO<sub>3</sub>] oder

- [Kation] [R'-SO<sub>3</sub>] oder

- Mischungen der beiden Verbindungen,

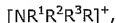
wobei

$R'$  eine Gruppe der allgemeinen Formel  $R^5-[X(-CH_2-)_n]_m$  darstellt, in der  $n$  eine Zahl zwischen 1 und 12 repräsentiert,

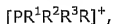
- 5  $m$  eine Zahl unabhängig von  $n$  zwischen 1 und 400, vorzugsweise 50 und 300, besonders bevorzugt 100 und 200 darstellt,

- $X$  das Element Sauerstoff oder Schwefel oder eine Funktionalität der allgemeinen Form  $-O-Si(CH_3)_2-O-$ ,  $-O-Si(CH_2CH_3)_2-O-$ ,  $-O-Si(OCH_3)_2-O-$ ,  $-O-Si(O-CH_2CH_3)_2-O-$  repräsentiert und  $R^5$  eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder alicyclische, unfunktionalisierte oder mit einer oder mehreren Gruppen  $Y$  funktionalisierte Alkylgruppe mit 1-36 Kohlenstoffatomen darstellt wobei
- 10  $Y$  eine  $-OH$ ,  $-OR''$ ,  $-COOH$ ,  $-COOR''$ ,  $-NH_2$ ,  $-SO_4$ ,  $-F$ ,  $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $-I$  oder  $-CN$  -Gruppe ist und dabei  $R''$  eine verzweigte oder lineare Kohlenwasserstoffkette mit 1-12 Kohlenstoffatomen repräsentiert und
- 15 das verwendete [Kation] ein

- quaternäres Ammonium-Kation der allgemeinen Formel



- 20 • Phosphonium-Kation der allgemeinen Formel



- Imidazolium-Kation der allgemeinen Formel



- 25 darstellt, wobei der Imidazol-Kern substituiert sein kann mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus  $C_{1-6}$ -Alkyl-,  $C_{1-6}$ -Alkoxy-,  $C_{1-6}$ -Aminoalkyl-,  $C_{5-12}$ -Aryl- oder  $C_{5-12}$ -Aryl- $C_{1-6}$ -Alkylgruppen,

- Pyridinium-Kationen der allgemeinen Formel



- 5 wobei der Pyridin-Kern substituiert sein kann mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus C<sub>1-6</sub>-Alkyl-, C<sub>1-6</sub>-Alkoxy-, C<sub>1-6</sub>-Aminoalkyl-, C<sub>5-12</sub>-Aryl- oder C<sub>5-12</sub>-Aryl-C<sub>1-6</sub>-Alkylgruppen,

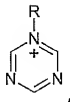
- Pyrazolium-Kationen der allgemeinen Formel



- 10 wobei der Pyrazol-Kern substituiert sein kann mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus C<sub>1-6</sub>-Alkyl-, C<sub>1-6</sub>-Alkoxy-, C<sub>1-6</sub>-Aminoalkyl-, C<sub>5-12</sub>-Aryl- oder C<sub>5-12</sub>-Aryl-C<sub>1-6</sub>-Alkylgruppen,

und

- Triazolium-Kationen der allgemeinen Formel



- 15 wobei der Triazol-Kern substituiert sein kann mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus C<sub>1-6</sub>-Alkyl-, C<sub>1-6</sub>-Alkoxy-, C<sub>1-6</sub>-Aminoalkyl-, C<sub>5-12</sub>-Aryl- oder C<sub>5-12</sub>-Aryl-C<sub>1-6</sub>-Alkylgruppen, darstellt

- 20 und die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

- Wasserstoff;

- linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder alicyclischen Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen;
- Oligoethylenglycolmonoalkylethern der Form  $[R^4-(O-CH_2-CH_2)_p-O-CH_2-CH_2]$  wobei p eine Zahl zwischen 1 und 30 vorzugsweise zwischen 5 und 20 besonders bevorzugt zwischen 10 und 15 repräsentiert und  $R^4$  eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatischen oder alicyclischen Alkylgruppen mit 1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15, besonders bevorzugt 8 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt;
- Heteroaryl-, Heteroaryl- $C_{1-6}$ -Alkylgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Heteroaryl-Rest und wenigstens einem Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, der mit wenigstens einer Gruppe ausgewählt aus  $C_{1-6}$ -Alkylgruppen und/oder Halogenatomen substituiert sein können;
- Aryl-, Aryl- $C_{1-6}$ -Alkylgruppen mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen im Arylrest, die gegebenenfalls mit wenigstens einer  $C_{1-6}$ -Alkylgruppen und/oder einem Halogenatomen substituiert sein können;

und der Rest R ausgewählt ist aus

- linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder alicyclischen Alkylgruppen mit 1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15, besonders bevorzugt 8 bis 12 Kohlenstoffatomen;
- Oligoethylenglycolmonoalkylethern der Form  $[R^4-(O-CH_2-CH_2)_p-O-CH_2-CH_2]$  wobei p eine Zahl zwischen 1 und 30 vorzugsweise 5 und 20 besonders bevorzugt 10 und 15 repräsentiert und  $R^4$  eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatischen oder alicyclischen Alkylgruppen mit 1 bis 20,



vorzugsweise 5 bis 15, besonders bevorzugt 8 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt;

- Heteroaryl-C<sub>1-6</sub>-Alkylgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Arylrest und wenigstens einem Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, die mit wenigstens einer C<sub>1-6</sub>-Alkylgruppen und/oder Halogenatomen substituiert sein können;
- Aryl-C<sub>1-6</sub>-Alkylgruppen mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen im Arylrest, die gegebenenfalls mit wenigstens einer C<sub>1-6</sub>-Alkylgruppe und/oder einem Halogenatomen substituiert sein können.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die ionische Flüssigkeit ein Anion der Summenformel  $[\text{Me}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{SO}_3]$ , wobei n eine Zahl von 1 bis 12, vorzugsweise 3, 4 oder 5 ist.

- 15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfasst die ionische Flüssigkeit ein Anion der Summenformel  $[\text{Me}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3]$ , wobei n eine Zahlen von 1 bis 12, vorzugsweise 2 oder 3 ist.

Die erfindungsgemäßen ionischen Flüssigkeiten unterscheiden sich von den halogenfreien ionischen ionischen Flüssigkeiten des Standes der Technik durch eine deutlich erniedrigte Viskosität und sehr niedrige Schmelzpunkte. Damit erfüllen diese Materialien die oben genannte, technisch-relevante Eigenschaftskombination deutlich besser, als alle nach dem Stand der Technik bekannten ionischen Flüssigkeiten. Die erfindungsgemäßen ionischen Flüssigkeiten sind zudem hydrolysestabil in neutraler wässriger Lösung (pH = 7) bis 80 °C. Außerdem besitzen die erfindungsgemäßen ionischen Flüssigkeiten hohe thermische Stabilitäten (bis über 250°C).

Insbesondere die erstmalig mit den ionischen Flüssigkeiten gemäß der Erfindung realisierbare Verknüpfung von halogen-freier Natur der ionischen Flüssigkeiten mit deutlich verringerter Viskosität bei

gleichzeitig sehr niedrigen Schmelzpunkten macht diese neuartigen ionischen Flüssigkeiten zu idealen Substanzen für die Verwendung als Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelzusatz für stoichiometrische oder katalytische chemische Umsetzungen sowie für ihre Anwendungen als  
5 Extraktionsmittel und/oder als Wärmeträger aus.

Weitere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung betreffen daher

- ein Verfahren umfassend die erfindungsgemäße ionische Flüssigkeit als Lösungsmittel, Lösungsmittelzusatz oder Phasentransfer-Katalysator. Ein solches erfindungsgemäßes  
10 Verfahren kann Übergangsmetall-, Enzym- oder mit anderen Bio-Katalysatoren katalysierte Reaktionsschritte umfassen, die vorzugsweise ausgewählt sind aus Hydroformylierungsreaktionen, Oligomerisierungsreaktionen und anderen C-C-Bindungsknüpfungsreaktionen, Veresterungen, Iso-  
15 merisierungsreaktionen und Reaktionen zur Amidbindungsknüpfung;
- ein Verfahren zur Stofftrennung, umfassend die erfindungsgemäße ionische Flüssigkeit als Lösungsmittel oder Lösungsmittelzusatz;
- 20 • eine Vorrichtung zum Wärmeaustausch, umfassend die erfindungsgemäße ionische Flüssigkeit als Wärmeträger oder Wärmeträgerzusatz;
- die Verwendung der erfindungsgemäßen ionischen Flüssigkeit als Lösungsmittel oder Lösungsmittelzusatz;
- 25 • die Verwendung der erfindungsgemäßen ionischen Flüssigkeit als Phasentransferkatalysator;
- die Verwendung der erfindungsgemäßen ionischen Flüssigkeit als Extraktionsmittel;

- die Verwendung der erfindungsgemäßen ionischen Flüssigkeit als Wärmeträger, sowie
  - Verwendung der erfindungsgemäßen ionischen Flüssigkeit als Additiv, als oberflächenaktive Substanz, als Modifizier oder als
- Welchmacher.

Die folgenden Verbindungen stellen weitere bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen ionischen Flüssigkeiten dar:

- 10 [1-Ethyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-SO<sub>3</sub>]  
 [1-Ethyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-SO<sub>3</sub>]  
 [1-Ethyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-O-SO<sub>3</sub>]  
 [1-Ethyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-O-SO<sub>3</sub>]  
 [1-Ethyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>]
- 15 [1-Ethyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>]  
 [1-Ethyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-SO<sub>3</sub>]  
 [1-Ethyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-SO<sub>3</sub>]  
 [1-Ethyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-O-SO<sub>3</sub>]  
 [1-Ethyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-O-SO<sub>3</sub>]
- 20 [1-Ethyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>]  
 [1-Ethyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>]  
 [1-Butyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-SO<sub>3</sub>]  
 [1-Butyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-SO<sub>3</sub>]  
 [1-Butyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-O-SO<sub>3</sub>]  
 [1-Butyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-O-SO<sub>3</sub>]
- 25 [1-Butyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>]  
 [1-Butyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>]  
 [1-Octyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-SO<sub>3</sub>]  
 [1-Octyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-SO<sub>3</sub>]
- 30 [1-Octyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-O-SO<sub>3</sub>]  
 [1-Octyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-O-SO<sub>3</sub>]

- [1-Octyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>]  
[1-Octyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>]  
[1-Dodecyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-SO<sub>3</sub>]  
[1-Dodecyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-SO<sub>3</sub>]  
5 [1-Dodecyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-O-SO<sub>3</sub>]  
[1-Dodecyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-O-SO<sub>3</sub>]  
[1-Dodecyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>]  
[1-Dodecyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>]  
[1-Methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-SO<sub>3</sub>]  
10 [1-Methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-SO<sub>3</sub>]  
[1-Methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-O-SO<sub>3</sub>]  
[1-Methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-O-SO<sub>3</sub>]  
[1-Methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>]  
[1-Methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>]  
15 [Pyridinium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-SO<sub>3</sub>]  
[Pyridinium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-SO<sub>3</sub>]  
[Pyridinium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-O-SO<sub>3</sub>]  
[Pyridinium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-O-SO<sub>3</sub>]  
[Pyridinium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>]  
20 [Pyridinium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>]  
[1-Butylpyridinium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-SO<sub>3</sub>]  
[1-Butylpyridinium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-SO<sub>3</sub>]  
[1-Butylpyridinium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-O-SO<sub>3</sub>]  
[1-Butylpyridinium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-O-SO<sub>3</sub>]  
25 [1-Butylpyridinium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>]  
[1-Butylpyridinium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>]  
[Trioctylmethylammonium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-SO<sub>3</sub>]  
[Trioctylmethylammonium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-SO<sub>3</sub>]  
[Trioctylmethylammonium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-O-SO<sub>3</sub>]  
30 [Trioctylmethylammonium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-O-SO<sub>3</sub>]  
[Trioctylmethylammonium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>]

[Trioctylmethylammonium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>]

Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele näher erläutert werden, ohne sie jedoch auf die Beispiele zu beschränken.

## 5    **Beispiele**

### **Beispiel 1: [Pyridinium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-SO<sub>3</sub>]**

Synthese:

- 10    Zu einer Lösung von 10.48 g (87.22 mmol) Diethylenglycolmonomethylether wird bei 0°C portionsweise 13.9g Pyridin-SO<sub>3</sub>-Komplex (87.22 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei 25°C über 18h nachgerührt. Man erhält das Produkt in quantitativer Ausbeute in Form einer gelblichen, überraschend niedrig viskosen
- 15    Flüssigkeit. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt unterhalb von 20°C.

NMR:

- <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.03 (d, 2H, CH-(CH-CH)<sub>2</sub>-N), 8.71 (m, 1H, CH-(CH-CH)<sub>2</sub>-N), 8.20 (m, 2H, CH-(CH-CH)<sub>2</sub>-N), 4.25 (tr, 2H, O<sub>3</sub>-S-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>), 3.69 (tr, 2H, O<sub>3</sub>-S-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>), 3.66 (tr, 2H, O<sub>3</sub>-S-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>), 3.54 (tr, 2H, O<sub>3</sub>-S-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>), 3.32 (s, 3H, O<sub>3</sub>-S-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>) ppm.
- 20    <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 147.1, 142.0, 127.8, 71.7, 70.1, 69.5, 66.8, 58.7 ppm.
- 25

**Beispiel 2: [Pyridinium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-SO<sub>3</sub>]**

Synthese:

Zu einer Lösung von 20.87 g (127.1 mmol)  
5 Triethylenglycolmonomethylether wird bei 0°C portionsweise 20.23 g  
Pyridin-SO<sub>3</sub>-Komplex zugegeben (127.1 mmol). Die Reaktionsmischung  
wird bei 25°C über 18h nachgerührt. Man erhält das Produkt in  
quantitativer Ausbeute in Form einer fast farblosen Flüssigkeit. Der  
Schmelzpunkt der Substanz liegt unterhalb von 20°C.

10

NMR:

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.02 (d, 2H, CH-(CH-CH)<sub>2</sub>-N), 8.71 (m,  
1H, CH-(CH-CH)<sub>2</sub>-N), 8.24 (m, 2H, CH-(CH-CH)<sub>2</sub>-N), 4.25 (tr, 2H, O<sub>3</sub>-S-  
O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>), 3.77 (tr, 2H, O<sub>3</sub>-S-O-CH<sub>2</sub>-  
15 CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>), 3.65 (m, 6H, O<sub>3</sub>-S-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-  
CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>), 3.53 (tr, 2H, O<sub>3</sub>-S-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-  
O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>), 3.32 (s, 3H, O<sub>3</sub>-S-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-  
CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 147.1, 142.0, 127.8, 71.6, 70.3-70.1,  
20 69.6, 66.8, 58.8 ppm.

**Beispiel 3: [1-Butyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-SO<sub>3</sub>]**

25

Synthese:

Methode 1:

21.88 g [Pyridinium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-SO<sub>3</sub>] (78.33 mmol)  
(dargestellt nach der unter Beispiel 1 beschriebenen Methode) und  
30 13.68g [1-Butyl-3-methylimidazolium]Cl (78.33 mmol) werden in einer  
Sublimationsapparatur auf 80°C unter Vakuum erhitzt. Unter diesen

Bedingungen sublimiert [Pyridinium]Cl aus der Reaktionsmischung und schlägt sich in Form weißer Nadeln an den Kühlflächen der Sublimationsapparatur nieder. Nach 8h ist das [Pyridinium]Cl vollständig aus der Reaktionsmischung entfernt und das flüssige, gelbliche und überraschend niedrig viskose Produkt kann in quantitativer Ausbeute der Sublimationsapparatur entnommen werden. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt unterhalb von 20°C.

#### Methode 2:

37.13g Diethylenglycolmonomethylether (308,99mmol) und 30.0g Sulfaminsäure (308,99mmol) werden in einen 250 ml Schlenkkolben gegeben und unter Schutzgasatmosphäre 18h unter Rühren auf 85°C erhitzt. Es bildet sich in quantitativer Ausbeute das Salz  $[\text{NH}_4][\text{O}_3\text{-S-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-Me}]$  in Form einer klaren, viskosen, gelblichen Flüssigkeit. Dieses Zwischenprodukt wird bei Raumtemperatur mit 53.97g [1-Butyl-3-methylimidazolium]Cl (308,99mmol) gelöst in 300ml trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt und die Mischung intensiv durchmischt. Der Niederschlag von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wird über eine feine Schutzgasfritte abfiltriert und das klare Filtrat eingeeengt. Man erhält das Produkt mit über 95% Ausbeute in Form einer leicht gelb-bräunlichen, niedrig-viskosen Flüssigkeit. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt unterhalb von 20°C.

#### NMR:

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.36 (s, 1H, N-CH-N), 7.62, 7.55 (je ein s, je 1H, N-CH), 4.25 (tr, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 4.16 (tr, 2H, O<sub>3</sub>-S-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>), 4.01 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 3.74 (tr, 2H, O<sub>3</sub>-S-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>), 3.63 (tr, 2H, O<sub>3</sub>-S-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>), 3.51 (tr, 2H, O<sub>3</sub>-S-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>), 3.33 (s, 3H, O<sub>3</sub>-S-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>), 1.87 (mult., 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.37 (mult., 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.94 (tr, 3H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{d}^6\text{-CDCl}_3$ ):  $\delta = 137.1, 124.0, 122.8, 71.8, 70.2, 69.9, 66.3, 58.8, 49.5, 36.2, 32.0, 19.3, 13.4$  ppm.

5 Viskosität

Folgende Viskositäten wurden für [1-Butyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-SO<sub>3</sub>] bestimmt.

20°C;  $\eta = 639 \text{ cP} \pm 10 \text{ cP}$

40°C;  $\eta = 93 \text{ cP} \pm 3 \text{ cP}$

10 60°C;  $\eta = 64 \text{ cP} \pm 3 \text{ cP}$

80°C;  $\eta = 32 \text{ cP} \pm 2 \text{ cP}$

Hydrolyseversuch:

5 g der ionischen Flüssigkeit [1-Butyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-SO<sub>3</sub>] werden mit 5 ml Wasser versetzt und auf 80 °C  
15 erhitzt. Im Abstand von 10 min werden Proben aus der Reaktionslösung genommen und pH-Messungen durchgeführt. Auch nach 2 h bei 80°C ist die Reaktionslösung pH-neutral, was darauf schließen läßt, daß unter diesen Reaktionsbedingungen keine hydrolytische Zersetzung der  
20 ionischen Flüssigkeit auftritt.

**Beispiel 4: [1-Octyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-SO<sub>3</sub>]**

25

Synthese:

Methode 1:

21.88 g [Pyridinium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-SO<sub>3</sub>] (78.33 mmol) wird in  
100 ml destilliertem Wasser gelöst und portionsweise unter Kühlen mit  
30 3.13 g NaOH (78.33 mmol) versetzt. Die wäßrige Lösung wird 15 min



bei Raumtemperatur gerührt und dann dreimal mit je 200 ml Ether extrahiert.

Die wäßrige Lösung wird im Anschluß mit 21.56g [1-Octyl-3-methylimidazolium]Cl (78.33 mmol) gelöst in 100 ml Wasser vereinigt.

- 5 Die wäßrige Phase wird dreimal mit je 200ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält das Produkt mit über 95% Ausbeute in Form einer leicht gelblichen Flüssigkeit. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt unterhalb von 20°C.

10

#### Methode 2:

37.13g Diethylenglycolmonomethylether (308,99mmol) und 30.0g Sulfaminsäure (308,99mmol) werden in einen 250 ml Schlenkkolben gegeben und unter Schutzgasatmosphäre 18h unter Rühren auf 85°C

- 15 erhitzt. Es bildet sich in quantitativer Ausbeute das Salz [NH<sub>4</sub>][O<sub>3</sub>-S-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-Me] in Form einer klaren, viskosen, gelblichen Flüssigkeit. Dieses Zwischenprodukt wird bei Raumtemperatur in 100ml destilliertem Wasser gelöst und mit einer Lösung von 85.04g [1-Octyl-3-methylimidazolium]Cl (308,99mmol) in 100 ml Wasser vereinigt. Die
- 20 wäßrige Phase wird dreimal mit je 200ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält das Produkt mit über 95% Ausbeute in Form einer leicht gelblichen Flüssigkeit. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt unterhalb von 20°C.

25

#### NMR:

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.64 (s, 1H, N-CH-N), 7.74, 7.60 (je ein s, je 1H, N-CH), 4.32 (tr, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>), 4.18 (tr, 2H, O<sub>3</sub>-S-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>), 4.08 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 3.73 (tr, 2H, O<sub>3</sub>-S-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>), 3.63 (tr, 2H, O<sub>3</sub>-S-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-

30

CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>), 3.53 (tr, 2H, O<sub>3</sub>-S-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>), 3.34 (s, 3H, O<sub>3</sub>-S-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>), 1.91. (tr, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>); 1.30 (m, 10H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>); 0.86 (tr, 3H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

- 5 <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, d<sup>6</sup>-CDCl<sub>3</sub>): δ = 137.0, 124.0, 122.3, 71.6, 70.0, 69.8, 66.5, 58.8, 49.9, 36.4, 31.7, 30.2, 29.0, 28.9, 26.1, 22.5, 14.1 ppm.

#### Hydrolyseversuch:

- 10 5 g der ionischen Flüssigkeit [1-Octyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-SO<sub>3</sub>] werden mit 5 ml Wasser versetzt und auf 80 °C erhitzt. Im Abstand von 10 min werden Proben aus der Reaktionslösung genommen und pH-Messungen durchgeführt. Auch nach 2h bei 80°C ist  
15 diesen Reaktionsbedingungen keine hydrolytische Zersetzung der ionischen Flüssigkeit auftritt.

#### **Vergleichsbeispiel 1: Hydrolyseversuch mit 1-n-Butyl-3-methylimidazoliummethylsulfat ([BMIM] [CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>])**

- 20 5 g der ionischen Flüssigkeit 1-n-Butyl-3-methylimidazoliummethylsulfat ([BMIM] [CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]) werden mit 5 ml Wasser versetzt und auf 80 °C erhitzt. Im Abstand von 10 min werden Proben aus der Reaktionslösung genommen und pH-Messungen durchgeführt. Bereits  
25 ab der ersten Messung zeigt ein rasches Absinken des pH-Werts bis auf pH 1-2. Dies läßt darauf schließen, daß unter diesen Reaktionsbedingungen eine hydrolytische Zersetzung der ionischen Flüssigkeit auftritt. Dabei wird Methanol und das saure Hydrogensulfatanion freigesetzt.

### **Vergleichsbeispiel 2: Hydrolyseversuch mit 1-Ethyl-3-methylimidazoliummethylsulfat ([EMIM] [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>])**

5 g der ionischen Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazoliummethylsulfat ([EMIM] [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>]) werden mit 5 ml Wasser versetzt und auf 80 °C erhitzt. Im Abstand von 10 min werden Proben aus der Reaktionslösung genommen und pH-Messungen durchgeführt. Bereits ab der ersten Messung zeigt ein rasches Absinken des pH-Werts bis auf pH 1-2. Dies läßt darauf schließen, daß unter diesen Reaktionsbedingungen eine hydrolytische Zersetzung der ionischen Flüssigkeit auftritt. Dabei wird Ethanol und das saure Hydrogensulfatanion freigesetzt.

### **Vergleichsbeispiel 3: Viskositätsmessung an der ionischen Flüssigkeit [1-Butyl-3-methylimidazolium][C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-O-SO<sub>3</sub>]**

Folgende Viskositäten wurden für [1-Butyl-3-methylimidazolium][C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-O-SO<sub>3</sub>] bestimmt.

20°C;  $\eta = 874 \text{ cP} \pm 10 \text{ cP}$

40°C;  $\eta = 262 \text{ cP} \pm 5 \text{ cP}$

60°C;  $\eta = 97 \text{ cP} \pm 3 \text{ cP}$

80°C;  $\eta = 46 \text{ cP} \pm 2 \text{ cP}$

**Anwendungsbeispiel 1: Rh-katalysierte Hydroformylierung von 1-Octen unter Verwendung von [1-Butyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-SO<sub>3</sub>] als Lösungsmittel**

0.05 mmol Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> und 0.10 mmol des Liganden NaTPPTS werden in ein Schlenkrohr eingewogen. Man gibt 5 ml der ionischen Flüssigkeit [1-Butyl-3-methylimidazolium] [Me-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-SO<sub>3</sub>] und 5 ml Cyclohexan zu. Diese zweiphasige Lösung wird quantitativ in

einen Autoklaven überführt, der mit einem kreuzförmigen Magnetrührkern bestückt wurde. Der Autoklav wird mit Synthesegas (verhältnis  $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$ ) beaufschlagt, auf  $100^\circ\text{C}$  erwärmt und soviel Synthesegas abgelassen, daß der Druck 30 bar beträgt. Nach einer  
5 Präformationszeit von 30 min werden 50 mmol 1-Octen über einen Tropftrichter mit Druckausgleich zugegeben. Nach 1h Reaktionszeit wird mittels Eiskühlung ein rasches Abkühlen auf Raumtemperatur erreicht und der Synthesegasdruck abgelassen. Die organische Phase wird mittels GC analysiert. Es wird 46.8% 1-Octen umgesetzt. Die  
10 Selektivität zu Aldehyden beträgt >95% was einer Katalysatoraktivität (turnoverfrequency) von 480 mol Aldehyd/mol  $\text{Rh}^*\text{h}$  beträgt. Das Verhältnis der gebildeten linearen Aldehyde zu den gebildeten verzweigten Aldehyden beträgt 2.6.

15 **Vergleichsbeispiel zum Anwendungsbeispiel 1: Rh-katalysierte Hydroformylierung von 1-Octen unter Verwendung von [1-Butyl-3-methylimidazolium]  $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-O-SO}_3]$  als Lösungsmittel**

0.05 mmol  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  und 0.10 mmol des Liganden  $\text{NaTPPTS}$   
20 werden in ein Schlenkrohr eingewogen. Man gibt 5 ml der ionischen Flüssigkeit [1-Butyl-3-methylimidazolium]  $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-O-SO}_3]$  und 5 ml Cyclohexan zu. Diese zweiphasige Lösung wird quantitativ in einen Autoklaven überführt, der mit einem kreuzförmigen Magnetrührkern bestückt wurde. Der Autoklav wird mit Synthesegas (Verhältnis  $\text{CO}/\text{H}_2 =$   
25  $1/1$ ) beaufschlagt, auf  $100^\circ\text{C}$  erwärmt und soviel Synthesegas abgelassen, daß der Druck 30 bar beträgt. Nach einer Präformationszeit von 30 min werden 50 mmol 1-Octen über einen Tropftrichter mit Druckausgleich zugegeben. Nach 1h Reaktionszeit wird mittels Eiskühlung ein rasches Abkühlen auf Raumtemperatur erreicht und der  
30 Synthesegasdruck abgelassen. Die organische Phase wird mittels GC analysiert. Es wird 15.6% 1-Octen umgesetzt. Die Selektivität zu

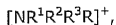
Aldehyden beträgt >95% was einer Katalysatoraktivität (turnoverfrequency) von 160 mol Aldehyd/mol Rh\*<sup>h</sup> beträgt. Das Verhältnis der gebildeten linearen Aldehyde zu den gebildeten verzweigten Aldehyden beträgt 2.6.

## Ansprüche

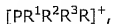
1. Ionische Flüssigkeit umfassend eine Verbindung der der allgemeinen Formel [Kation] [R'-O-SO<sub>3</sub>] oder [Kation] [R'-SO<sub>3</sub>] oder Mischungen der beiden Verbindungen,

5 wobei R' eine Gruppe der allgemeinen Formel R<sup>5</sup>-[X(-CH<sub>2</sub>-)<sub>n</sub>]<sub>m</sub> darstellt, in der n eine Zahl zwischen 1 und 12 repräsentiert, m eine Zahl unabhängig von n zwischen 1 und 400, vorzugsweise 50 und 300, besonders bevorzugt 100 und 200 darstellt, X das Element Sauerstoff oder Schwefel oder eine Funktionalität der  
10 allgemeinen Form -O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-, -O-Si(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-, -O-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-, -O-Si(O-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O- repräsentiert und R<sup>5</sup> eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder alicyclische, unfunktionalisierte oder mit einer oder mehreren Gruppen Y funktionalisierte Alkylgruppe mit 1-36  
15 Kohlenstoffatomen darstellt wobei Y eine -OH, -OR'', -COOH, -COOR'', -NH<sub>2</sub>, -SO<sub>4</sub>, -F, -Cl, -Br, -I oder -CN -Gruppe ist und dabei R'' eine verzweigte oder lineare Kohlenwasserstoffkette mit 1-12 Kohlenstoffatomen repräsentiert und das verwendete [Kation] ein

- 20 - quaternäres Ammonium-Kation der allgemeinen Formel



- Phosphonium-Kation der allgemeinen Formel



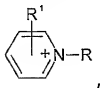
- 25 - Imidazolium-Kation der allgemeinen Formel



darstellt,

wobei der Imidazol-Kern substituiert sein kann mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus C<sub>1-6</sub>-Alkyl-, C<sub>1-6</sub>-Alkoxy-, C<sub>1-6</sub>-Aminoalkyl-, C<sub>5-12</sub>-Aryl- oder C<sub>5-12</sub>-Aryl-C<sub>1-6</sub>-Alkylgruppen,

- 5 - Pyridinium-Kationen der allgemeinen Formel



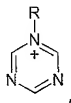
wobei der Pyridin-Kern substituiert sein kann mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus C<sub>1-6</sub>-Alkyl-, C<sub>1-6</sub>-Alkoxy-, C<sub>1-6</sub>-Aminoalkyl-, C<sub>5-12</sub>-Aryl- oder C<sub>5-12</sub>-Aryl-C<sub>1-6</sub>-Alkylgruppen,

- 10 - Pyrazolium-Kationen der allgemeinen Formel



wobei der Pyrazol-Kern substituiert sein kann mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus C<sub>1-6</sub>-Alkyl-, C<sub>1-6</sub>-Alkoxy-, C<sub>1-6</sub>-Aminoalkyl-, C<sub>5-12</sub>-Aryl- oder C<sub>5-12</sub>-Aryl-C<sub>1-6</sub>-Alkylgruppen,

- 15 - und Triazolium-Kationen der allgemeinen Formel



wobei der Triazol-Kern substituiert sein kann mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus C<sub>1-6</sub>-Alkyl-, C<sub>1-6</sub>-Alkoxy-, C<sub>1-6</sub>-Aminoalkyl-, C<sub>5-12</sub>-Aryl- oder C<sub>5-12</sub>-Aryl-C<sub>1-6</sub>-Alkylgruppen,  
20 darstellt

und die Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

- Wasserstoff;
- linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder alicyclischen Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen;
- Oligoethylenglycolmonoalkylethern der Form  $[R^4-(O-CH_2-CH_2)_p-O-CH_2-CH_2]$  wobei p eine Zahl zwischen 1 und 30 vorzugsweise 5 und 20 besonders bevorzugt 10 und 15 repräsentiert und  $R^4$  eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatischen oder alicyclischen Alkylgruppen mit 1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15, besonders bevorzugt 8 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt;
- Heteroaryl-, Heteroaryl- $C_{1-6}$ -Alkylgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Heteroaryl-Rest und wenigstens einem Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, der mit wenigstens einer Gruppe ausgewählt aus  $C_{1-6}$ -Alkylgruppen und/oder Halogenatomen substituiert sein können;
- Aryl-, Aryl- $C_{1-6}$ -Alkylgruppen mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen im Arylrest, die gegebenenfalls mit wenigstens einer  $C_{1-6}$ -Alkylgruppen und/oder einem Halogenatomen substituiert sein können;

und der Rest R ausgewählt ist aus

- linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder alicyclischen Alkylgruppen mit 1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15, besonders bevorzugt 8 bis 12 Kohlenstoffatomen;
- Oligoethylenglycolmonoalkylethern der Form  $[R^4-(O-CH_2-CH_2)_p-O-CH_2-CH_2]$  wobei p eine Zahl zwischen 1 und 30 vorzugsweise 5 und 20 besonders bevorzugt 10 und 15 repräsentiert und  $R^4$



eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatischen oder alicyclischen Alkylgruppen mit 1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15, besonders bevorzugt 8 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt;

- 5        - Heteroaryl-C<sub>16</sub>-Alkylgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Arylrest und wenigstens einem Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, die mit wenigstens einer C<sub>1-6</sub>-Alkylgruppen und/oder Halogenatomen substituiert sein können;
  - 10       - Aryl-C<sub>1-6</sub>-Alkylgruppen mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen im Arylrest, die gegebenenfalls mit wenigstens einer C<sub>1-6</sub>-Alkylgruppe und/oder einem Halogenatomen substituiert sein können.
2. Ionische Flüssigkeit gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet,
- 15       dass die ionische Flüssigkeit ein Anion der Summenformel  $[\text{Me}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{SO}_3]$  umfasst, wobei n eine Zahl von 1 bis 12 ist.
3. Ionische Flüssigkeit gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
- 20       dass n ausgewählt ist aus 3, 4, oder 5.
4. Ionische Flüssigkeiten gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet,
- 25       dass die ionische Flüssigkeit ein Anion der Summenformel  $[\text{Me}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3]$  umfasst, wobei n eine Zahlen von 1 bis 12 ist.
5. Ionische Flüssigkeiten gemäß Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet,
- dass n ausgewählt ist aus 2 oder 3.

6. Verfahren umfassend eine ionische Flüssigkeit gemäß irgendeinem der Ansprüche 1-5 als Lösungsmittel, Lösungsmittelzusatz oder Phasentransfer-Katalysator.
- 5 7. Verfahren gemäß Anspruch 6, umfassend eine Übergangsmetall-katalysierte Reaktion.
8. Verfahren gemäß irgendeinem der Anspruch 6 bis 7, umfassend eine Reaktion, die ausgewählt ist aus Hydroformylierungs-  
10 reaktionen, Oligomerisierungsreaktionen und andere C-C-Bindungsknüpfungsreaktionen, Veresterungen, Isomerisierungsreaktionen und Reaktionen zur Amidbindungsknüpfung.
9. Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 6 bis 8, umfassend  
15 ein Enzym oder einen anderen Biokatalysator .
10. Verfahren zur Stofftrennung, umfassend eine ionische Flüssigkeit gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5 als Lösungsmittel oder Lösungsmittelzusatz .
- 20 11. Vorrichtung zum Wärmeaustausch, umfassend eine ionische Flüssigkeit gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5 als Wärmeträger oder Wärmeträgerzusatz .
- 25 12. Verwendung einer ionischen Flüssigkeit gemäß irgendeinem der Ansprüchen 1 bis 5 als Lösungsmittel oder Lösungsmittelzusatz.

13. Verwendung einer ionischen Flüssigkeit gemäß Ansprüchen 1 bis 5 als Phasentransferkatalysator.
14. Verwendung einer ionischen Flüssigkeit gemäß irgendeinem der  
5 Ansprüche 1 bis 5 als Extraktionsmittel.
15. Verwendung einer ionischen Flüssigkeit gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5 als Wärmeträger.
- 10 16. Verwendung einer ionischen Flüssigkeit gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5 als Additiv, als oberflächenaktive Substanz, als Modifizier oder als Weichmacher.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/02127

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D233/54 C07D213/20 C07C305/04 C09K5/00 C10M105/72

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D C07C C09K C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPD-Internal, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A          | EP 1 182 196 A (SOLVENT INNOVATION GMBH)<br>27 February 2002 (2002-02-27)<br>the whole document   | 1-16                  |
| A          | EP 1 182 197 A (SOLVENT INNOVATION GMBH)<br>27 February 2002 (2002-02-27)<br>the whole document   | 1-16                  |
| A          | WELTON T: "Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis"<br>CHEMICAL REVIEWS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US,<br>vol. 99, 1999, pages 2071-2083,<br>XP002162959<br>ISSN: 0009-2665<br>cited in the application<br>the whole document | 1, 12                 |
| -/--       |   |                       |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

25 June 2003

Date of mailing of the International search report

04/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-3040, Tx: 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bosma, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/02127

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A          | HUDDLESTON J G ET AL: "ROOM TEMPERATURE IONIC LIQUIDS AS NOVEL MEDIA FOR CLEAN LIQUID LIQUID EXTRACTION" CHEMICAL COMMUNICATIONS, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, GB, 1998, pages 1765-1766, XP002926442 ISSN: 1359-7345 cited in the application the whole document | 1,12                  |
| A          | EP 0 776 880 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 4 June 1997 (1997-06-04) cited in the application the whole document  | 1,12                  |
| A          | WO 01 81329 A (KOREA INST SCIENCE TECHNOLOGY ;ROH EUN JOO (KR); SONG CHOONG EUI ( ) 1 November 2001 (2001-11-01) claims 1,4  | 1,12                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/02127

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 1182196                                | A | 27-02-2002          | EP 1182196 A1              | 27-02-2002          |
| EP 1182197                                | A | 27-02-2002          | EP 1182197 A1              | 27-02-2002          |
| EP 0776880                                | A | 04-06-1997          | FR 2741875 A1              | 06-06-1997          |
|   |   |                     | DE 69606689 D1             | 23-03-2000          |
|   |   |                     | DE 69606689 T2             | 26-10-2000          |
|   |   |                     | EP 0776880 A1              | 04-06-1997          |
|   |   |                     | ES 2145409 T3              | 01-07-2000          |
|   |   |                     | JP 9221443 A               | 26-08-1997          |
|   |   |                     | US 5874638 A               | 23-02-1999          |
| WO 0181329                                | A | 01-11-2001          | AU 5274201 A               | 07-11-2001          |
|   |   |                     | WO 0181329 A1              | 01-11-2001          |
|   |   |                     | KR 2001098398 A            | 08-11-2001          |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PL-/EP 03/02127

|   |   |                   |
|---|---|-------------------|
| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES<br>IPK 7 C07D233/54 C07D213/20 C07C305/04 C09K5/00 C10M105/72   |   |                   |
| Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK   |   |                   |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE<br>Forschierter Mindestprüfstoß (Klassifikationssystem und Klassifikations-symbole)<br>IPK 7 C07D C07C C09K C10M   |   |                   |
| Forscherte aber nicht zum Mindestprüfstoß gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen  |   |                   |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)<br>EPO-Internal, CHEM ABS Data  |   |                   |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN   |   |                   |
| Kategorie*  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Bnr. Anspruch Nr. |
| A   | EP 1 182 196 A (SOLVENT INNOVATION GMBH)<br>27. Februar 2002 (2002-02-27)<br>das ganze Dokument   | 1-16              |
| A   | EP 1 182 197 A (SOLVENT INNOVATION GMBH)<br>27. Februar 2002 (2002-02-27)<br>das ganze Dokument   | 1-16              |
| A   | WELTON T: "Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis"<br>CHEMICAL REVIEWS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US,<br>Bd. 99, 1999, Seiten 2071-2083,<br>XP002162959<br>ISSN: 0009-2665<br>in der Anmeldung erwähnt<br>das ganze Dokument | 1,12              |
|   |   | -/-               |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen   | <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie  |                   |
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angeht</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder als erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |   |                   |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche   | Abschließendes des internationalen Recherchenberichts   |                   |
| 25. Juni 2003   | 04/07/2003  |                   |
| Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5318 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 690 nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016   | Bevollmächtigter Beauftragter:<br>Bosma, P  |                   |

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Beiz. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A          | <p>HUDDLESTON J G ET AL: "ROOM TEMPERATURE IONIC LIQUIDS AS NOVEL MEDIA FOR CLEAN LIQUID LIQUID EXTRACTION" CHEMICAL COMMUNICATIONS, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, GB, 1998, Seiten 1765-1766, XP002926442<br/> ISSN: 1359-7345<br/> in der Anmeldung erwähnt<br/> das ganze Dokument</p> <p>----</p> | 1,12               |
| A          | <p>EP 0 776 880 A (INST FRANCAIS DU PETROL)<br/> 4. Juni 1997 (1997-06-04)<br/> in der Anmeldung erwähnt<br/> das ganze Dokument</p> <p>----</p>  | 1,12               |
| A          | <p>WO 01 81329 A (KOREA INST SCIENCE TECHNOLOGY ;ROH EUN JOO (KR); SONG CHOONG EUI ( ) 1. November 2001 (2001-11-01)<br/> Ansprüche 1,4</p> <p>-----</p>  | 1,12               |



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung etc. die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02127

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |   | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie |              | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|--------------|-------------------------------|
| EP 1182196   | A | 27-02-2002                    | EP                                | 1182196 A1   | 27-02-2002                    |
| EP 1182197   | A | 27-02-2002                    | EP                                | 1182197 A1   | 27-02-2002                    |
| EP 0776880   | A | 04-06-1997                    | FR                                | 2741875 A1   | 06-06-1997                    |
|  |   |                               | DE                                | 69606689 D1  | 23-03-2000                    |
|  |   |                               | DE                                | 69606689 T2  | 26-10-2000                    |
|  |   |                               | EP                                | 0776880 A1   | 04-06-1997                    |
|  |   |                               | ES                                | 2145409 T3   | 01-07-2000                    |
|  |   |                               | JP                                | 9221443 A    | 26-08-1997                    |
|  |   |                               | US                                | 5874638 A    | 23-02-1999                    |
| WO 0181329   | A | 01-11-2001                    | AU                                | 5274201 A    | 07-11-2001                    |
|  |   |                               | WO                                | 0181329 A1   | 01-11-2001                    |
|  |   |                               | KR                                | 2001098398 A | 08-11-2001                    |